

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМАХ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ–ЭТНОМЕЕН C/15–ВОДА

© 2020 г. А. М. Елохов<sup>a,b,\*</sup>, Д. С. Белова<sup>a</sup>, С. А. Денисова<sup>a</sup>, О. С. Кудряшова<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, Россия

<sup>b</sup>Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, 614990, Пермь, Россия

\*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.08.2019 г.

После доработки 24.10.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

Исследовано влияние солей непереходных металлов и аммония на высаливание псевдокатионного оксиэтилированного ПАВ ethomeen C/15 в политермических условиях. Показано, что наиболее эффективными высаливателями при комнатной температуре являются соли многозарядных кислородсодержащих кислот, а при более высокой температуре – хлориды щелочных металлов. Исследовано распределение ряда органических комплексобразующих реагентов в системах ethomeen C/15 – вода и NaCl – ethomeen C/15 – вода при 60°C и установлено, что коэффициент распределения реагентов зависит от их гидрофильности и состава экстракционной системы.

**Ключевые слова:** оксиэтилированные ПАВ, высаливание, неорганические соли, жидкостная экстракция

**DOI:** 10.31857/S0044453720070122

Неионные оксиэтилированные поверхностно-активные вещества находят широкое применение для концентрирования веществ различной природы [1–3]. Экстракция ионов металлов в системах на основе неионных ПАВ возможна по гидратно-сольватному механизму в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов [4] аналогично полиэтиленгликолям [5–7] и нейтральным кислородсодержащим экстрагентам [8] или в виде комплексных соединений с органическими реагентами [9–11].

Введение в структуру ПАВ ионных групп, обладающих комплексобразующей способностью, создает возможность варьировать экстракционные возможности оксиэтилированных ПАВ, практически не оказывая влияния на процессы их высаливания неорганическими солями. Подробно исследована экстракция ионов металлов анионным оксиэтилированным ПАВ бис(алкилполиоксиэтилен) фосфатом калия концентрирующим многозарядные катионы по катионообменному механизму и галогенидные ацидокомплексы по гидратно-сольватному механизму, образуя при этом расслаивающиеся смеси с хлоридами и сульфатами щелочных металлов и аммония в приемлемом для работы интервале температур, аналогично неионным ПАВ [12–14]. Настоящая работа посвящена установлению

влияния природы катионной группы на процессы высаливания неорганическими солями непереходных металлов и возможности применения в экстракции псевдокатионного оксиэтилированного ПАВ ethomeen C/15.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использованы: ethomeen C/15 (этоксилированный кокоалкиламин  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{RN}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$ , содержание основного вещества – 100%, производитель Azko Nobel); хлориды натрия, калия, лития, магния и бария, иодид, сульфат, фосфат, нитрат и бромид натрия квалификации “ч. д. а.”; органические комплексобразующие реагенты: арсеназо I, арсеназо III, сульффарсазен, бериллон II, ализарин-комплексон, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, эриохром черный Т, ксиленоловый оранжевый, хромазурол S, 4-(2-пиридилазо)резорцин, эриохром цианин R. Растворы реагентов с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л готовили растворением навески реагента в дистиллированной воде или этаноле.

Оценку высаливающей способности неорганических солей, а также определение границ области расслаивания в системе NaCl – ethomeen C/15 – вода осуществляли визуально-политермическим методом. Смеси из трех компонентов, со-

став которых отвечал определенному сечению концентрационного треугольника, в запаянных ампулах помещали в термостат и нагревали со скоростью 5°С/мин при периодическом встряхивании, вблизи температуры расслаивания, определяемой по появлению устойчивой опалесценции, скорость нагрева снижали. В качестве теплоносителя использовали глицерин.

Фазовые равновесия в системе NaCl–ethomeen C/15–вода при 60°С исследованы изотермическим методом сечений. В качестве физического свойства жидкой фазы измеряли показатель преломления на рефрактометре ИРФ-454Б2М. Точность определения растворимости ±0.5 мас. %. Достижение равновесия фиксировали по постоянству показателя преломления во времени.

Экстракцию органических комплексообразующих реагентов в системах NaCl–ethomeen C/15–вода и ethomeen C/15–вода при 60°С осуществляли в градуированных пробирках. В пробирку помещали 1.0 г ethomeen C/15, при исследовании экстракции в системе NaCl–ethomeen C/15–H<sub>2</sub>O 1.0 г хлорида натрия, 0.25 мл 10<sup>-3</sup> моль/л раствора органического реагента и доводили дистиллированной водой до объема 20 мл. Смесь встряхивали и термостатировали при 60°С в течение 15–20 мин до разделения фаз, после чего пробирку охлаждали проточной водой и отделяли водную фазу.

Степень излучения ( $R$ ) и коэффициент расщепления ( $D$ ) рассчитывали по величине оптической плотности рафината, которую измеряли на спектрофотометре UNICO 2100 в стеклянных кюветах [15]:

$$D = \frac{A_2 - A_1 V_{\text{раф}}}{A_1 V_3}, \quad R = \frac{D}{D + (V_{\text{раф}}/V_3)},$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – оптические плотности рафината после экстракции и рафината с добавкой распределяемого реагента, соответственно;  $V_3$  и  $V_{\text{раф}}$  – равновесные объемы экстракта и рафината, мл.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

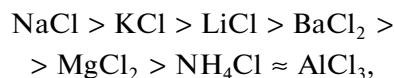
Система ethomeen C/15–вода характеризуется нижней критической температурой растворения (НКТР) 58°С (7.5 мас. % ethomeen C/15), область расслаивания расширяется с ростом температуры.

Высаливающую способность неорганических солей в отношении ethomeen C/15 оценивали на основании политермы изоконцентрационного сечения системы неорганическая соль–ethomeen C/15–вода содержащего 5.0 мас. % ethomeen C/15. Величину высаливающей способности определяли как минимальную температуру, при которой неорганическая соль оказывает влияние на растворимость в подсистеме ethomeen C/15–вода

( $t_{\text{min}}$ ) или минимальную концентрацию соли ( $C_{\text{min}}$ ), достаточную для образования расслаивания при фиксированной температуре.

Влияние катиона соли на высаливающую способность исследовали на примере хлоридов непереходных металлов и аммония (рис. 1а). Температура расслаивания 5.0 мас. % раствора ethomeen C/15 равна 58°С. Введение хлоридов натрия и калия приводит к снижению температуры расслоения, вплоть до температуры образования монотектического равновесия (линейный участок политермы). Введение хлоридов бария, магния и лития приводит к незначительному снижению температуры расслоения смесей, однако при содержании более 1.5 моль/кг MgCl<sub>2</sub> или BaCl<sub>2</sub>, а также 5.5 моль/кг LiCl наблюдается рост температуры расслоения, что свидетельствует об изменении высаливающего действия соли на всаливающее. Хлориды алюминия и аммония обладают выраженным всаливающим действием, характеризующимся резким увеличением температуры расслоения водных растворов ethomeen C/15 при введении указанных солей.

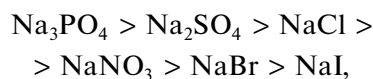
Таким образом, высаливающая способность хлоридов непереходных металлов и аммония убывает в ряду:



что соответствует росту абсолютного значения энергии Гиббса гидратации катиона соли (табл. 1).

Влияние аниона соли исследовано на примере солей натрия (рис. 1б). Введение ортофосфата, сульфата, хлорида, нитрата и бромида натрия приводит к снижению температуры расслоения водных растворов ethomeen C/15 вплоть до температуры образования монотектического равновесия. Иодид натрия обладает всаливающим эффектом сопровождающимся ростом температуры расслоения.

В целом, высаливающая способность солей натрия уменьшается в ряду:



что соответствует уменьшению абсолютного значения энергии Гиббса гидратации аниона соли (табл. 2).

Для галогенидов натрия высаливающая способность убывает в ряду:



что связано с ростом степени адсорбции галогенид-иона на поверхности мицелл ПАВ вследствие снижения отрицательного поверхностного заряда и увеличения радиуса аниона. Возможность адсорбции бромид-иона объясняет мень-

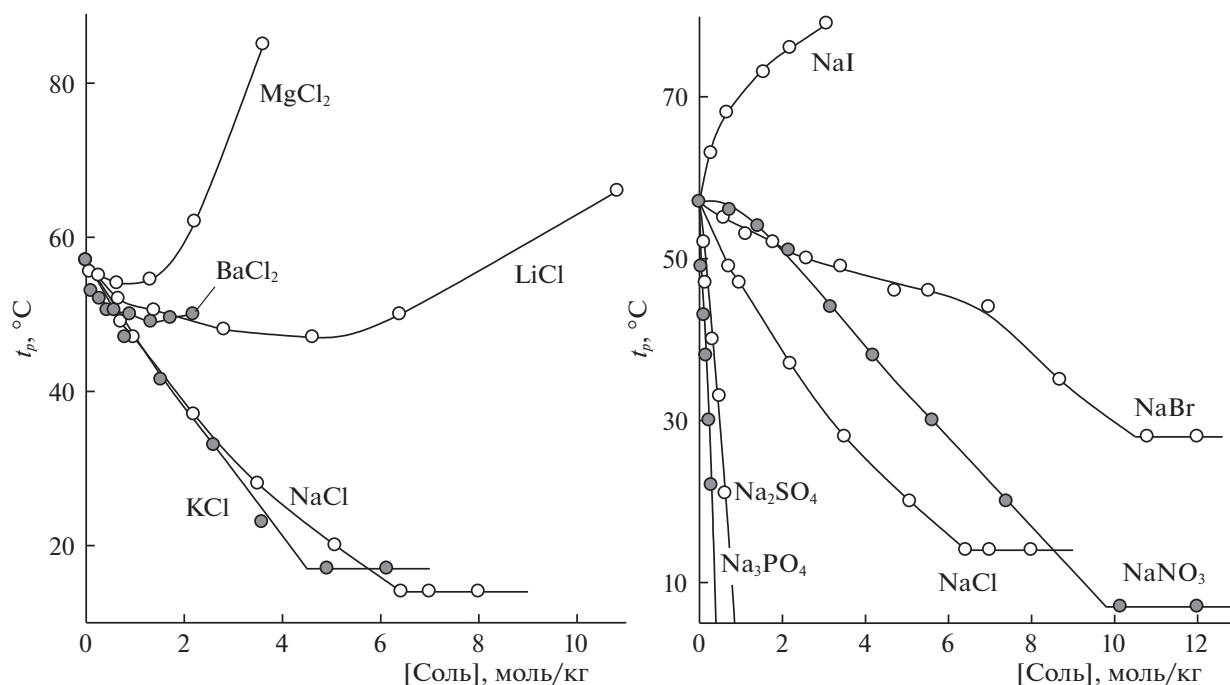


Рис. 1. Политермы изоконцентрационных сечений систем неорганическая соль–ethomeen C/15 (5.0 мас. %)–вода.

шую высаливающую способность бромид натрия в сравнении с нитратом натрия, имеющим меньшее значение энергии гидратации.

Процесс высаливания молекул оксиэтилированных ПАВ из водных растворов неорганических солей можно рассмотреть как равновесие двух противоположно направленных процессов: дегидратации мицелл ПАВ и гидратации ионов высаливателя, при этом следует учитывать ориентацию ближайших к мицелле ПАВ молекул воды. Учитывая расположение диполей молекул воды вблизи атомов кислорода полиоксиэтиленового фрагмента, анионы должны обладать высаливающим действием, а катионы всаливающим [16].

Высаливающая способность анионов прямо пропорциональна абсолютному значению энергии Гиббса гидратации, что соответствует полученным данным. Наиболее эффективными высаливателями являются многозарядные анионы кислородсодержащих неорганических кислот.

Всаливающая способность катионов также прямо пропорциональна абсолютному значению энергии Гиббса гидратации, поэтому максимальным всаливающим действием обладают многозарядные катионы. По этой причине высаливающая способность хлоридов алюминия и металлов 2 группы существенно ниже, чем у хлоридов металлов 1 группы.

Сравнение полученных данных по высаливанию ethomeen C/15 неорганическими солями с другими оксиэтилированными ПАВ–оксиэтилированными нонилфенолами (неонолами) [17], бис(алкилполиоксиэтилен)фосфатом калия (оксифосом Б) [16] показывает, что наличие аминогруппы практически не влияет на общие закономерности высаливания ПАВ солями переходных металлов. Наблюдаемые различия в количественных характеристиках, в первую очередь, связаны с различием в гидрофильности мо-

Таблица 1. Энергия гидратации ( $\Delta G_{\text{hyd}}$ ), высаливающая способность катионов

Ион	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$
$-\Delta G_{\text{hyd}}$ , кДж/моль [16]	475	365	295	285	1830	1250	4525
$t_{\text{min}}^*$ , °C	47	14	17	58	54	49	58
$C_{\text{min}}^{**}$ , моль/кг	1.74	0.60	0.60	—	—	0.90	—

\* Минимальная температура при которой неорганическая соль влияет на растворимость в системе ethomeen C/15 (5.0 мас. %)–вода.

\*\* Минимальная концентрация соли, достаточная для образования расслаивания при 50°C.

**Таблица 2.** Энергия гидратации ( $\Delta G_{\text{hyd}}$ ) и высаливающая способность анионов

Ион	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$-\Delta G_{\text{hyd}}$ , кДж/моль [18]	2765	1080	340	300	315	275
$t_{\text{min}}^*$ , °C	—	—	14	7	28	58
$C_{\text{min}}^{**}$ , моль/кг	0.24	0.51	3.2	5.6	9.9	—

\* Минимальная температура, при которой неорганическая соль влияет на растворимость в системе ethomeen C/15 (5.0 мас. %)–вода.

\*\* Минимальная концентрация соли, достаточная для образования расслаивания при 30°C.

лекул ПАВ, определяемой числом оксиэтиленовых фрагментов.

Таким образом, наиболее эффективными высаливателями для ethomeen C/15 при температурах близкой к комнатной (20–25°C) являются соли многоосновных кислородсодержащих кислот, а при более высоких температурах – хлориды щелочных металлов и аммония.

С целью выбора оптимальных температурно-концентрационных параметров экстракции визуально-политермическим методом определены границы области расслаивания в системе NaCl–ethomeen C/15–H<sub>2</sub>O (рис. 2). Выбор хлорида натрия в качестве высаливателя обусловлен минимальным взаимодействием ионов соли с мицеллами ПАВ и его высокой высаливающей способностью. С ростом температуры область расслаивания увеличивается и при температуре 58°C касается своей критической точкой стороны ethomeen C/15–H<sub>2</sub>O в точке, отвечающей критическому составу двойной подсистемы ethomeen C/15–H<sub>2</sub>O. Последующее увеличение температуры приводит к дальнейшему расширению области расслаивания. Таким образом, температурная трансформация фазовой диаграммы изученной системы соответствует обобщенной схеме топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль–оксиэтилированное ПАВ–вода для случая высаливающего

действия соли и двойной подсистемы вода–ПАВ с НКТР [18].

Оптимально осуществлять экстракцию в указанной системе при температуре выше 58°C, так как области расслаивания и монотектического равновесия занимают практически всю диаграмму растворимости, что свидетельствует о высокой высаливающей способности хлорида натрия и высоких коэффициентах распределения ethomeen C/15. Для дальнейших исследований выбрана температура 60°C, при которой на фазовой диаграмме системы NaCl–ethomeen C/15–H<sub>2</sub>O присутствуют следующие области: ненасыщенных растворов (L), расслаивания ( $L_1 + L_2$ ), монотектического равновесия ( $L_1 + L_2 + S$ ) и кристаллизации хлорида натрия (L + S) (рис. 2).

Полученные данные позволили определить оптимальные температурно-концентрационные параметры осуществления экстракции в системах на основе ethomeen C/15 (табл. 3). Критериями выбора являлись: максимальное содержание воды, обеспечивающее быстрое расслаивание, устойчивость образующихся фаз во времени и при охлаждении, а также соотношение компонентов, позволяющее получить приемлемый для работы относительный объем экстракта ( $V_{\text{отн}}$  – отношение объема экстракта к общему объему системы). При введении в расслаивающиеся смеси серной или хлороводородной кислот в концентрации более 0.02 моль/л происходит их гомогенизация, вероятно, вследствие протонирования атома азота и резкого снижения способности к высаливанию образующегося катионного ПАВ.

С целью определения возможности применения изученных систем в экстракции методом добавок исследовано межфазное распределение ряда органических комплексообразующих реагентов (табл. 4). Установлено, что с коэффициентом распределения выше 50 в фазу ПАВ концентрируются 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, эриохром черный Т и 4-(2-пиридилазо)резорцин. Исследование комплексообразования с ионами металлов реагентов, эффективно концентрирующихся в фазе ПАВ, впоследствии позволит разработать эффективные методики концентрирования металлов.

**Таблица 3.** Оптимальные параметры экстракции в системах вода–ethomeen C/15 (1) и вода–ethomeen C/15–NaCl (2)

Система		1	2
Концентрация компонентов, мас. %	NaCl	—	5.0
	ethomeen C/15	5.0	5.0
	Вода	95.0	90.0
Температура, °C		60	
$V_{\text{отн}}$		0.15	0.10
pH равновесной водной фазы, ед.		9.7	9.7
Интервал кислотности существования расслаивания, М	HCl	<0.01	<0.02
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<0.01	<0.01

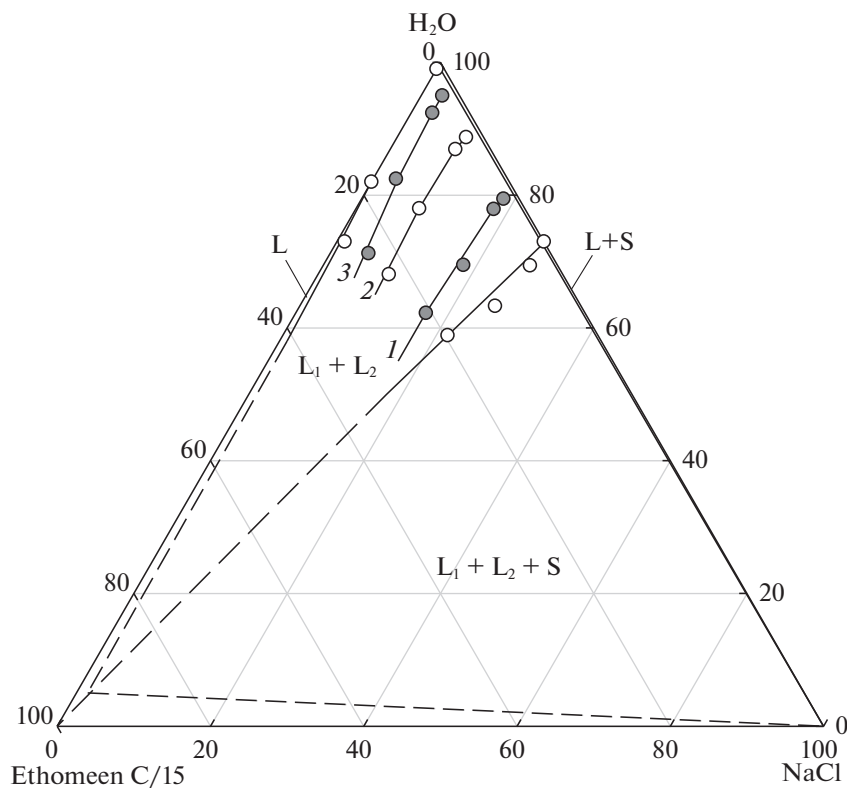


Рис. 2. Проекция границ области расслаивания при 30 (1), 40 (2) и 50°C (3) на изотерму растворимости системы NaCl–ethomeen C/15–вода при 60°C.

Коэффициент распределения зависит от гидрофильности распределяемого реагента, вычисленной по методике, представленной в работе [17]. Чем выше гидрофильность реагента, тем ниже его коэффициент распределения. Коэффициент распределения зависит и от системы, в кото-

рой осуществлялась экстракция. Так, вследствие высокой высаливающей способности хлорида натрия содержание воды в экстракте системы NaCl–ethomeen C/15–H<sub>2</sub>O несколько ниже, чем в экстрактах системы без высаливателя, поэтому коэффициенты распределения гидрофильных ре-

Таблица 4. Распределение органических комплексообразующих реагентов в системах ethomeen C/15–вода и NaCl–ethomeen C/15–вода при 60°C

Краситель	$\lambda_{\max}$ , нм	NaCl–ethomeen C/15–вода		ethomeen C/15–вода	
		R, %	D	R, %	D
Арсеназо I	500	11.1	1.1	22.5	1.6
Арсеназо III	560	13.4	1.4	33.1	2.8
Сульфарсазен	440	45.3	7.5	77.9	20.0
Бериллон II	553	46.6	8.0	7.7	0.5
Ализарин-комплексон	560	80.6	37.0	65.9	11.0
1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	420	96.9	285.0	94.9	105.0
Эриохром черный T	547	95.7	198.0	92.0	66.0
Ксиленоловый оранжевый	576	17.5	1.9	13.8	0.9
Хромазурол S	464	63.0	15.3	36.4	3.2
4-(2-пиридилазо)резорцин	420	85.0	51.2	53.7	6.6
Эриохром цианин R	430	38.6	5.7	55.6	7.1

агентов выше в системе ethomeen C/15–H<sub>2</sub>O, а гидрофобных – в системе NaCl–ethomeen C/15–H<sub>2</sub>O.

Таким образом, исследование закономерностей высаливания псевдокатионного оксиэтилированного ПАВ ethomeen C/15 неорганическими солями непереходных металлов и аммония из водных растворов показало возможность создания расслаивающихся систем для дальнейшего использования в экстракции. Однако, гомогенизация систем в присутствии кислот позволяет осуществлять процессы извлечения только в нейтральных и слабощелочных средах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ojeda C.B., Rojas F.S.* // *Microchimica Acta*. 2012. V. 177. № 1–2. P. 1.
2. *The Application of Green Solvents in Separation Processes* / Ed. by *F. Pena-Pereira and M. Tobiszewski*, Elsevier, Amsterdam, 2017.
3. *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection* / Ed. by *M. Fanun*. Elsevier, 2014.
4. *Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А., Леснов А.Е.* // *Изв. АН. Сер. Химическая*. 2018. № 9. С. 1608.
5. *Maturana H.A., Maturana H.A., Perič I.M., Pooley S.A., Rivas B.L.* // *Polymer bulletin*. 2000. V. 45. № 4–5. P. 425.
6. *Bulgariu L., Bulgariu D.* // *J. Chromatography A*. 2008. V. 1196. P. 117.
7. *Shibukawa M., Nakayama N., Hayashi T. et al.* // *Analytica chimica acta*. 2001. V. 427. № 2. P. 293.
8. *Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К.* Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 379 с.
9. *Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M.* // *Talanta*. 2013. V. 110. P. 202.
10. *Bezerra M.A., Arruda M.A.Z., Ferreira S.L.C.* // *Applied Spectroscopy Reviews*. 2005. V. 40. № 4. P. 269.
11. *Денисова С.А., Леснов А.Е., Останина Н.Н.* // *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 5. С. 352.
12. *Денисова С.А., Останина Н.Н., Леснов А.Е., Кудряшова О.С.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2013. Т. 21. № 5. С. 475.
13. *Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С.* // *Журн. общ. химии*. 2015. Т. 85. № 11. С. 1918.
14. *Денисова С.А., Кудряшова О.С., Елохов А.М., Леснов А.Е.* // *Журн. неорганической химии*. 2019. Т. 64. № 6. С. 655.
15. *Marcus Y.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991. V. 87. Is. 18. P. 2995.
16. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* // *Журн. неорганической химии*. 2017. № 9. С. 1274.
17. *Станкова А.В., Елохов А.М., Кудряшова О.С.* // *Журн. физ. химии*. 2018. V. 92. № 7. P. 1145.
18. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* // *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 12. С. 1622.